BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 54 842.0

Anmeldetag:

25. November 2002

Anmelder/Inhaber:

ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart/DE

Bezeichnung:

Brennstoffzellenanlage

IPC:

H 01 M, F 02 G, B 60 L



Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Wehner

Anmelderin:

ROBERT BOSCH GmbH Postfach 30 02 20 70442 Stuttgart



"Brennstoffzellenanlage"

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzellenanlage mit einer Verbrennungseinrichtung, einer Brennstoffzelleneinheit und einer Umformeinheit im Folgenden "Reformer" genannt zur Umformung von kohlenwasserstoffhaltigen Stoffgemischen im Folgenden "Kraftstoff" genannt zu einem wasserstoffhaltigen Fluid im Folgenden "Reformatgas" genannt nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.



Stand der Technik

Beispielsweise bei Fahrzeugen ist bereits seit längerer Zeit bekannt, neben dem Verbrennungsmotor eine Brennstoffzelle bzw. ein Brennstoffzellenstack vorzusehen, die bzw. der insbesondere mittels einem "on-board"-erzeugten wasserstoffhaltigen Fluid betrieben wird. Die von der Brennstoffzelleneinheit erzeugte elektrische Energie wird z.B. als sogenannte Auxiliary Power Unit (APU) zur Versorgung von elektrischen Nebenaggregaten des Fahrzeugs verwendet.

Häufig wird der von der Brennstoffzelleneinheit benötigte Wasserstoff "on-board" durch die autotherme Reformierung,

Dampf-Reformierung oder partielle Oxidation des kohlenwasserstoffhaltigen Kraftstoffs, z.B. Benzin, Diesel oder Erdgas, mittels einem entsprechenden Reformer erzeugt. Bei der autothermen Reformierung wird im Allgemeinen kein zusätzlicher Wärmebedarf benötigt und bei der Dampfreformierung wird Wärme zugeführt und bei der partiellen Oxidation wird Wärme frei und muss abgeführt werden.

Im Allgemeinen muss dem Reformer hierbei in der Startphase Wärmeenergie zugeführt werden, beispielsweise mittels einem elektrischen Heizer, um die erforderliche Betriebstemperatur zur Umsetzung des Kraftstoffs mit Luft-Sauerstoff zu gewährleisten. Gegebenenfalls ist in Abhängigkeit des gewählten Reformierungsprozesses zusätzlich Wasser erforderlich, das hierfür häufig erwärmt bzw. verdampft wird.

Nachteilig bei herkömmlichen Systemen ist der hohe elektrische Energieaufwand zur Erwärmung des Reformers bzw. dessen Betriebsstoffe insbesondere während der Startphase.

Aufgabe und Vorteile der Erfindung

× T

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, eine Brennstoffzellenanlage mit einer Verbrennungseinrichtung, einer Brennstoffzelleneinheit und einem Reformer zur Umformung von Kraftstoffen zu einem Reformatgas, wobei die Verbrennungseinrichtung wenigstens eine Abgasleitung zum Ausströmen von Abgas aufweist, vorzuschlagen, mit der eine deutliche Reduktion der gegebenenfalls zusätzlich aufzubringenden Energie zur Erwärmung der Umformeinheit erreicht wird.

Diese Aufgabe wird, ausgehend von einer Brennstoffzellenanlage der einleitend genannten Art, durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Durch die in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen sind vorteilhafte Ausführungen und Weiterbildungen der Erfindung möglich.

Dementsprechend zeichnet sich eine erfindungsgemäße
Brennstoffzellenanlage dadurch aus, dass an der Abgasleitung
wenigstens eine Wärmetauschereinheit zur Erwärmung eines
Heizfluids und/oder eines Betriebsstoffes der Umformeinheit
durch die Abwärme des Abgasstromes angeordnet ist.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Wärmetauschereinheit wird in vorteilhafter Weise die bislang ungenützte Abgasenergie der Verbrennungseinrichtung für eine besonders schnelle und energetisch günstige Aufheizung des Reformers bzw. der Umformeinheit verwendet. Hierdurch kann gegebenenfalls auf eine separate elektrische oder vergleichbare Heizeinheit vollständig oder zumindest teilweise verzichtet werden.

Durch die hohen Abgastemperaturen bei der Verbrennung des Kraftstoffs in der Verbrennungseinrichtung entstehen bereits nach relativ kurzer Zeit hohe Temperaturen an der Abgasleitung. Deren Enthalpie kann über den Wärmetauscher gemäß der Erfindung an die Betriebsmedien der Umformeinheit und/oder an ein gegebenenfalls separates Heizfluid zur Erwärmung der Umformeinheit abgegeben werden.

**

Gegebenenfalls kann durch einen nahezu kontinuierlichen
Betrieb des Wärmetauschers der Wärmeeintrag in die
Umformeinheit über die Abgasenergie der
Verbrennungseinrichtung erfolgen, wodurch in vorteilhafter
Weise ein Übergang von der autothermen Reformierung hin zu
einer endothermen Dampfreformierung mit deutlich höherem
Wasserstofferzeugungswirkungsgrad realisiert werden kann.
Hierdurch kann die Ansaugung bzw. Komprimierung von Luft für
den Reformierungsprozess entscheidend verringert werden bzw.

entfallen. Die Brennstoffzellenanlage kann vorteilhafterweise nahezu ohne Wirkungsgradeinbußen durch sogenannte parasitäre Leistungen von Luftkompressoren oder dergleichen bei höheren Betriebsdrücken betrieben werden. Darüber hinaus kann eine verbesserte Einstellbarkeit zwischen autothermer Reformierung und Dampfreformierung gemäß der Erfindung erfolgen.

In einer besonderen Weiterbildung der Erfindung ist die Wärmetauschereinheit im Nah-Bereich bzw. direkt an einer Ausströmöffnung der Verbrennungseinrichtung angeordnet. Beispielsweise ist die Wärmetauschereinheit an einem sogenannten Abgaskrümmer angeordnet. Unmittelbar im Bereich der Ausströmöffnung der Verbrennungseinrichtung ist die Abgasleitung besonders heiß bzw. wird verhältnismäßig schnell heiß, so dass entsprechend schnell und/oder stark der Reformer bzw. die Umformeinheit erwärmbar ist und eine relativ große Wärmeenergiemenge an die Umformeinheit abgegeben werden kann.

Vorteilhafterweise umfasst der zu erwärmende Betriebsstoff der Umformeinheit wenigstens teilweise das kohlenwasserstoffhaltige Stoffgemisch, Luft und/oder Wasser. Hierdurch kann beispielsweise eine Erwärmung der Umformeinheit von innen bzw. unmittelbar an gegebenenfalls katalytisch aktive Reaktionsflächen der Umformeinheit erfolgen, wodurch die Startphase bzw. die Erwärmung auf Betriebstemperatur der Umformeinheit relativ schnell und energetisch günstig erfolgt.

In einer besonderen Weiterbildung der Erfindung ist wenigstens ein Dosierelement zum Dosieren des Betriebsstoffes und/oder des Heizfluids vorgesehen. Mit Hilfe dieser Maßnahme ist eine vorteilhafte Steuerung bzw. Regelung der Erwärmung der Umformeinheit realisierbar. Möglicherweise wird durch die Verwendung von Drosselventilen, Pumpen, weiteren Wärmetauschern oder dergleichen, die den Massenstrom der zu

erwärmenden Betriebsstoffe verändern, ein geregeltes Aufheizverhalten der Umformeinheit verwirklicht.

Beispielsweise kann an den im Allgemeinen aus Metall bestehenden Abgaskrümmer oder dergleichen ein vorteilhafter Mehrfachwärmetauscher angeordnet bzw. angeflanscht werden, so dass insbesondere mehrere Betriebsstoffe bzw. wenigstens ein Betriebsstoff und ein separates Heizfluid zur Aufnahme der Abgasenergie nahezu gleichzeitig den Wärmetauscher durchströmen kann und somit eine besonders vorteilhafte innere und/oder äußere Erwärmung der Umformeinheit realisierbar ist.

Vorzugsweise ist wenigstens eine katalytisch aktive Abgasreinigung vorgesehen. Beispielsweise kann ein bereits handelsüblicher sogenannter Abgaskatalysator zur Reinigung des Abgasstromes verwendet werden. Hierdurch ist eine Reduzierung von umweltrelevanten Abgasemissionen möglich.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist die Abgasseinigungsvorrichtung in Strömungsrichtung des Abgasstromes hinter der Wärmetauschereinheit angeordnet. Mit Hilfe dieser Maßnahme wird gewährleistet, dass durch die Wärmeabgabe an den Wärmetauscher eine Kühlung des zur Abgasseinigungsvorrichtung strömenden Abgasstromes erreicht wird. Hierdurch wird eine Überhitzung der Abgasseinigungsvorrichtung insbesondere in einem relativ hohen Lastbereich bzw. im Volllastbereich der Verbrennungseinrichtung vermieden. Durch die Verringerung der thermischen Belastung der Abgasseinigungsvorrichtung kann in vorteilhafter Weise die Lebensdauer bzw. die Standzeit dieser deutlich verlängert bzw. verbessert werden.

Darüber hinaus kann eine sogenannte Volllastanreicherung, wie sie insbesondere bei derzeitigen Benzinmotoren üblicherweise angewendet wird, entfallen, wodurch der hiermit ansonsten verbundene, erhöhte Kraftstoffverbrauch aufgrund des zusätzlich eingebrachten Kraftstoffs bzw. des Stoffgemisches zur Abgaskühlung in der Volllast entfallen kann. Demzufolge ist eine besonders umweltschonende Betriebsweise der Verbrennungseinrichtung bzw. des Fahrzeugs gemäß der Erfindung realisierbar.

Vorteilhafterweise wird die Abgasreinigungsvorrichtung im Bereich der Wärmetauschereinheit angeordnet. Beispielsweise bis zum Erreichen der Betriebstemperatur der Abgasreinigungsvorrichtung, d.h. bis zum sogenannten Light-Off, kann mittels einer vorteilhaften Steuerung die Wärmeabfuhr über die Wärmetauschereinheit weitgehend unterbleiben, so dass vor allem bei vergleichsweise motornaher Anordnung der Abgasreinigungsvorrichtung diese relativ schnell die Betriebstemperatur erreicht. Der sogenannte Kat-Light-Off wird hiermit entscheidend beschleunigt, wodurch insbesondere während der Startphase der Verbrennungseinrichtung bzw. der Abgasreinigungsvorrichtung deutlich weniger umweltrelevante Abgasemissionen erzeugt werden können.

In einer vorteilhaften Variante der Erfindung ist wenigstens eine Speichervorrichtung zum Speichern des Reformatgases vorgesehen. Mit Hilfe einer entsprechenden Speichervorrichtung kann insbesondere eine zeitliche Entkopplung der Wasserstofferzeugung und der Wasserstoffverwertung realisiert werden. Beispielsweise kann die Verbrennungseinrichtung vor allem in der Startphase nahezu ausschließlich mit dem Reformatgas betrieben werden, wodurch eine besonders drastische Absenkung der umweltrelevanten Abgasrohemissionen erreicht wird.

Gegebenenfalls kann die Verbrennungseinrichtung in der Startphase im Mischbetrieb betrieben werden. Das heißt, der Verbrennungseinrichtung wird als Kraftstoff ein Gemisch aus dem Reformatgas und dem Kraftstoff zugeführt.

Darüber hinaus kann durch einen sogenannten fetten Betrieb der Verbrennungseinrichtung, d.h. mit einem Wasserstoffüberschuss, und gegebenenfalls einer Sekundärlufteinblasung ein zusätzlich beschleunigter sogenannter Kat-Light-Off realisiert werden. Eine besonders starke bzw. schnelle Erwärmung der Abgasreinigungsvorrichtung wird dadurch erreicht, dass hierbei Wasserstoff, der bereits bei Zimmertemperatur an entsprechend katalytisch aktiven Oberflächen exotherm umsetzbar ist, in der Verbrennungseinrichtung zum Teil nicht umgesetzt wird und im Abgas vorhanden ist, so dass der Katalysator bzw. die Abgasreinigungsvorrichtung entsprechend schnell aufgeheizt wird. Entsprechendes ist auch mittels einem über die einzelnen Zylinder verteilten, gemischten Fett-/ Magerbetrieb der Verbrennungseinrichtung ohne Sekundärluftzufuhr realisierbar.

Mit Hilfe des Mischbetriebs der Verbrennungseinrichtung, beispielsweise mittels einem Gemisch aus Kraftstoff und dem Reformatgas, kann darüber hinaus in vorteilhafter Weise eine deutliche Steigerung der Abgasrückführungsraten (AGR-Raten) gegenüber reinem Kraftstoff- bzw. Benzinbetrieb erreicht werden. Entsprechend hohe Abgasrückführungsraten bewirken durch die Entdrosselung des Motors bzw. der Verbrennungseinrichtung einen deutlich gesteigerten Wirkungsgrad und können somit zu einem besonders niedrigeren Gesamtkraftstoffverbrauch des Fahrzeugs führen. Eine entsprechend hohe Abgasrückführungsrate ist insbesondere aufgrund des vergleichsweise großen Zündbereichs von Wasserstoff gegenüber dem von Benzin umsetzbar.

In einer vorteilhaften Ausführungsform einer Brennstoffzellenanlage gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 ist wenigstens ein Wärmespeicher zum Speichern von Wärme

vorgesehen. Beispielsweise wird ein Latentwärmespeicher oder dergleichen zur Abgabe von gespeicherter Wärme in vorteilhafter Weise an den Abgaskatalysator am Reformer, an der Brennstoffzelleneinheit und/oder anderen Komponenten der Brennstoffzellenanlage, die eine relativ hohe Betriebstemperatur benötigen, mit thermischem Kontakt angeordnet und/oder mittels einem vorteilhaften Fluid thermisch verbunden. Hierdurch können diese Komponenten, die zum Teil eine katalytisch aktive Reaktionsfläche aufweisen, vergleichsweise schnell mit Wärme des Wärmespeichers gemäß der Erfindung versorgt bzw. beaufschlagt werden. Die Wärme wird gegebenenfalls von der Verbrennungseinrichtung und/oder anderen Wärme erzeugenden Komponenten der Brennstoffzellenanlage mittels wenigstens einem und/oder dem erfindungsgemäßen Wärmetauscher bzw. dem entsprechenden Fluid dem Wärmespeicher zugeführt bzw. übertragen.

Zum Beispiel wird als Wärme erzeugende Komponente der Brennstoffzellenanlage z.B. eine Heizeinheit, eine Abgasleitung, ein Abgaswärmetauscher, ein insbesondere katalytisch aktiver Brenner und/oder die Brennstoffzelleneinheit verwendet. Der Wärmespeicher gemäß der Erfindung kann unter anderem in einer bestimmten, Wärme freisetzenden Phase Wärmeenergie von einer der Wärme erzeugenden Komponenten aufnehmen und im Allgemeinen zeitlich entkoppelt in einer Wärme verbrauchenden Phase einer und/oder der entsprechenden Komponente zuführen bzw. zurückführen.

In einer besonderen Weiterbildung der Erfindung weist ein Speichermaterial des Wärmespeichers in einer Betriebsphase einen Phasenwechsel auf bzw. führt innerhalb des Temperaturbereichs des Betriebs einen Phasenwechsel durch, insbesondere einen Fest-Flüssig-Phasenwechsel. Vorzugsweise wird als Speichermaterial z.B. ein sogenanntes PCM (phase changing material) verwendet und in den Thermokreislauf der Brennstoffzellenanlage integriert.

Mit Hilfe eines Speichermaterials gemäß der Erfindung wird die vorteilhafte Verwendung der Lösungs, - Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpie des Materials verwendbar, so dass insbesondere bei relativ großem Wärmeenergiespeichervermögen ein vergleichsweise platzsparender bzw. kompakter Wärmespeicher gemäß der Erfindung realisierbar ist. Gegebenenfalls werden hierfür bereits bekannte Salze bzw. Salzlösungen verwendet.



Ausführungsbeispiel

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird anhand der Figuren nachfolgend näher erläutert.

Im Einzelnen zeigt:

- Figur 1 eine schematische Darstellung eines
 Ausschnitts einer erfindungsgemäßen
 Brennstoffzellenanlage mit
 Verbrennungsmotor sowie Wärmetauscher und
- Figur 2 ein schematisches Schaubild der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage.

In Figur 1 ist schematisch ein Verbrennungsmotor 1 mit einem Wärmetauscher 2 gemäß der Erfindung dargestellt. Der Wärmetauscher 2 ist insbesondere an der Abgasleitung 3, d.h. möglichst unmittelbar bzw. direkt an einer Ausströmöffnung 4 des Verbrennungsmotors 1, angeflanscht.

In einem Verbrennungsraum 5 wird im Allgemeinen ein Kraftstoff-Luft-Gemisch 6 verbrannt. Hierdurch entstehen

vergleichsweise heiße Abgase 7.

Gemäß der Erfindung wird die Wärmeenergie des Abgases 7 mittels dem Wärmetauscher 2 zur Erwärmung eines Reformers 10 verwendet. Der Wärmetauscher 2 weist insbesondere eine Einströmleitung 8 sowie eine Ausströmleitung 9 für wenigstens einen Betriebsstoff und/oder ein Heizmedium des Reformers 10 auf.

Gegebenenfalls können mehrere Wärmetauschermedien nahezu gleichzeitig, im Allgemeinen räumlich getrennt, den Wärmetauscher 2 durchströmen. Alternativ kann dem Wärmetauscher 2 in Abhängigkeit des Betriebszustandes des Gesamtsystems jeweils ein Betriebsstoff bzw. ein Heizmedium zugeführt werden.

Zur Erwärmung des Reformers 10 bzw. dessen Betriebsstoffe kann zusätzlich ein katalytischer Brenner 11 vorgesehen werden.

]

Beispielsweise nach dem Motorstart wird der
Verbrennungsmotor 1 mit Reformatgas aus einem in Figur 1
nicht näher dargestellten Speicher betrieben und emittiert
hierdurch nahezu keine umweltrelevanten Abgase 7. Der Betrieb
mit Wasserstoff, insbesondere ohne nennenswerten Wärmeabzug
durch den Wärmetauscher, führt vor allem zu einem
vergleichsweise schnellen Erreichen der Betriebstemperatur
eines Abgaskatalysators 12. Die Menge eines Reformats bis zum
sogenannten Kat-Light-Off ist vergleichsweise gering und kann
u.a. durch den Druckspeicher zur Verfügung gestellt werden.

Vorzugsweise unmittelbar nach dem Erreichen des Kat-Light-Off wird der Verbrennungsmotor 1 beispielsweise mit Kraftstoff 6 oder einem Gemisch aus Kraftstoff und Reformatgas 6 betrieben und erzeugt hierdurch besonders schnell relativ hohe Temperaturen an der Abgasleitung 3. Aufgrund der

vergleichsweise hohen Temperaturen der Abgasleitung 3 kann gegebenenfalls ohne zusätzliche elektrische Beheizung ein bzw. alle Betriebsstoffe und/oder ein separates Heizfluid des Reformers aufgeheizt werden. Der Reformer wird hierbei relativ schnell auf Betriebstemperatur erwärmt und ist somit startbereit zur Generierung von Reformat bzw. des für eine nicht näher dargestellte Brennstoffzelleneinheit erforderlichen Wasserstoffs. Das Reformat bzw. der Wasserstoff wird bei Betriebsdruck gegebenenfalls zwischengespeichert und speist beim nächsten Systemstart den Verbrennungsmotor 1 und/oder die Brennstoffzelleneinheit.

Generell kann durch die Kombination des Verbrennungsmotors 1 mit einem Brennstoffzellensystem der für autarke Brennstoffzellenfahrzeuge notwendige Wasserstoff- bzw. Reformatspeicher entfallen oder verkleinert werden. Ebenso ist eine Senkung des Befüllungsdrucks des Speichers und somit eine Vereinfachung des Reformers durch den erforderlichen niedrigeren Betriebsdruck möglich.



Beispielsweise kann für den Betrieb eines autothermen Reformers Heißdampf mittels dem Wärmetauscher 2 gemäß der Erfindung zur Verfügung gestellt werden. Alternativ hierzu kann auch in einer Startphase vergleichsweise wenig oder kein Wasser dem Reformer zudosiert werden, wodurch sich die während der Startphase notwendige Heizenergie deutlich reduziert. Im letztgenannten Fall kann beispielsweise der Kraftstoff 6 verdampft und der katalytisch aktive Reformer aufgeheizt werden. Der Umsatz des Kraftstoffs 6 an der katalytisch aktiven Oberfläche erfolgt in diesem Fall im Allgemeinen mit dem Luftsauerstoff, wodurch Wärme freigesetzt und die Heizphase wiederum beschleunigt wird.

Zur Konkretisierung bzw. besseren Veranschaulichung der oben geschilderten Regelung bzw. Betriebsweise ist in Figur 2 eine Variante der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage mittels einem Schaubild schematisch dargestellt. Im Folgenden werden einzelne, typische Betriebszustände insbesondere mit entsprechender Schaltung von Stellventilen näher beschrieben:

Betriebszustand 1: Ein Reformer 20 und ein Abgas-Katalysator 21 sind kalt. Hierbei kann ein unterschiedliches Vorgehen zum Starten eines Verbrennungsmotors 24 realisiert werden. Beispielsweise ist im Fall a) ein Latentwärmespeicher (PCM) 25 weitgehend gefüllt, so dass dieser für die ausreichende und schnelle Vorwärmung des Abgaskatalysators 21 herangezogen werden kann.

Eine Pumpe P2 wälzt ein Thermofluid 32 im Thermokreislauf der Brennstoffzellenanlage um, wobei Thermoventile TV3, TV4 offen und Thermoventile TV1, TV2 geschlossen sind, bis eine Betriebstemperatur (Takat, soll) des Abgaskatalystors 21 erreicht ist. Im Allgemeinen erfolgt anschließend der Start des Verbrennungsmotors 24.

Hierfür sind unter anderem nicht näher dargestellte Temperatursensoren am Latentwärmespeicher 25 und am Abgaskatalysator 21 vorteilhaft einzusetzen.

In einem Fall b) ist z.B. ein Reformatspeicher 27 vorhanden und wenigstens teilweise gefüllt, wobei gemäß Fall a) der Wärmespeicher 25 nicht gegeben ist bzw. keine ausreichende Wärmemenge gespeichert hat.

Gasventile GV8, GV4, GV5, GV11 werden für Brenngas 35 bzw. Reformatgas 35 geöffnet. Vorteilhafterweise wird ein Lüfter P4 gestartet und ein Gasventil GV9 für die Luftzufuhr am Abgaskatalysator 21 geöffnet. Hierdurch reagiert der Luftsauerstoff mit dem im Reformatgas 35 vorhandenen Wasserstoff H_2 , so dass mittels der katalytisch aktiven Belegung des Katalysators 21 in vorteilhafter Weise Wärme zur Erwärmung des Katalysators 21 freigesetzt wird und dieser

relativ schnell erwärmt wird. Sobald die Betriebstemperatur $T_{\rm akat,\ soll}$ des Abgaskatalysators 21 erreicht ist, wird der Verbrennungsmotor 24 gestartet.

Weiterhin werden die Gasventile GV5, GV9 geschlossen und Gasventile GV2, GV6 werden, neben den bereits geöffneten Gasventilen GV11, GV4, ebenfalls geöffnet. Hierdurch wird in einem katalytisch aktiven Brenner 22 wiederum Luftsauerstoff mit Reformat-Wasserstoff zusammengeführt, so dass Wärme als Unterstützung der Reformeraufwärmung freigesetzt wird.

Alternativ oder in Kombination hierzu können Gasventile GV3 und GV10 geöffnet werden, wobei GV11, GV4 vorzugsweise geschlossen sind, so dass eine Brennstoffzelle 23 bzw. ein Brennstoffzellenstack 23 gestartet werden kann. Das heißt, dass der Betrieb der Brennstoffzelle 23 insbesondere für eine Übergangszeit 27 vor allem aus dem Reformatspeicher 27 erfolgt. Im Allgemeinen wird Anodenrestgas 33 weiterhin über das Gasventil GV6 zum Katbrenner 22 geleitet.

Gemäß einem Fall c) wird zunächst insbesondere der Reformer 20 gestartet, wobei gewöhnlich Fall a) und b) nicht gegeben sind. Hierzu werden ein Gasventil GV1 zum Zuführen von Luft und ein Benzinventil BV zum Zuführen von Benzin oder anderen Kohlenwasserstoffen wie Diesel, Erdgas, etc. geöffnet, wobei ein relativ geringer Druck durch einen Betrieb des Lüfters P4 und einer Kraftstoffpumpe P5 vorgesehen ist. Vorzugsweise bleiben die Gasventile GV6, GV7, GV11 geschlossen und die Gasventile GV4, GV5, GV9 werden geöffnet, so dass mittels Luftsauerstoff und wasserstoffhaltigem Reformat 35 der Abgaskatalysator 21 erwärmt werden kann.

Das Gasventil GV5 schließt, insbesondere, wenn die Temperatur des Katalysators 21 $T_{\rm akat}$ > $T_{\rm akat}$, soll erreicht ist, zudem kann der Verbrennungsmotor 24 gestartet werden. Anschließend öffnen die Ventile GV6 und GV7, in Abhängigkeit der

Temperatur im Reformer 20 bzw. bei Bedarf einer Zumischung von Reformat 35 zum Verbrennungsmotor 24.

Das Verhältnis der Gasmenge für den Verbrennungsmotor 24 und dem Reformer 20 ist hierbei durch entsprechendes Ansteuern und/oder teilweises Öffnen bzw. Schließen der beteiligten Ventile beliebig wählbar.

Vorzugsweise öffnet das Gasventil GV5 auch während des Betriebs, wenn die Abgaskatalysator-Temperatur unter den Sollwert $T_{akat,\ soll}$ absinken sollte.

Generell kann der Reformer 20 gemäß Fall c) auch gestartet werden, wenn der Verbrennungsmotor 24 bereits gestartet ist. Vorzugsweise werden hierbei Thermoventile TV4, TV1 geschlossen. Durch Öffnen von Thermoventilen TV2, TV3 wird eine besonders schnelle Aufwärmung des Reformers 20 erreicht.

Das Thermofluid 32 nimmt bei dieser Verschaltung, z.B. bevor dieses zum Reformer 20 gelangt, zusätzlich zur Abwärme des Verbrennungsmotors 24 Wärme des Katbrenners 22 mittels einem Wärmetauscher WT1 auf. Hierbei ist eine Pumpe P1 für das Thermofluid 32 in Betrieb. Wärmetauscher WT3, WT4 sind zur Wärmeübertragung vom Thermofluid 32 auf den Brenner 22 bzw. Reformer 20 vorgesehen.

Zusätzlich zur äußeren Aufwärmung des Reformers 20 über das Thermofluid 32 erfolgt in vorteilhafter Weise durch die Zugabe von Luft 30 und Kraftstoff 31 bzw. Benzin 31 in den Reformer 20 eine exotherme chemische Reaktion, die Wärme erzeugt.

Beispielsweise zum Wechsel von einer partiellen Oxidation (POX) zu einer Dampfreformierung (STR) im Reformer 20 wird, sobald eine Schwelltemperatur $T_{\rm ref,\ soll_1}$ im Reformer 20 erreicht ist, allmählich Wasser 29 durch öffnen eines





Wasserventils WV1 zudosiert. Gegebenenfalls kann eine Gasreinigung 26 vorgesehen werden, wobei beim zuvor genannten Wechsel insbesondere auch ein Wasserventil WV2 geöffnet wird.

Als Vorgabe für die Wasserdosierung sollte die Reformertemperatur hierbei in vorteilhafter Weise nicht unter $T_{\rm ref,soll_2}$ absinken, wobei $T_{\rm ref,soll_2} < T_{\rm ref,soll_1}$ ist. Vorzugsweise wird während der Wasserdosierung nahezu ständig eine CO-Konzentration 36 im Bereich der Gasreinigung 26 mittels einem nicht näher dargestellten Sensor gemessen. Solange die CO-Konzentration 36 > $CO_{\rm soll}$ ist, bleibt ein Gasventil GV11 im Allgemeinen geschlossen.

Weiterhin sind in dieser Betriebsphase ein Gasventil GV5 geschlossen und im Sinne einer schnellstmöglichen Aufheizung des Reformers 20 ein Gasventil GV7 ebenso. Vorzugsweise ein Gasventil GV6 zum Brenner 22 ist geöffnet. Die Öffnung des Gasventils GV5 ist oben bereits beschrieben.

Bei einem Reformer mit Membrantrennverfahren, d.h. ohne die als Shift- und/oder Oxidations-Stufen ausgebildete
Gasreinigungsstufen, wird ein in relativ geringen Anteilen
Wasserstoff enthaltendes Retentat weitgehend kontinuierlich
über das Gasventil GV4 geleitet. Weiterhin werden die
Gasventile GV3 und/oder GV8, vorteilhafterweise in
Abhängigkeit des Füllstands des Reformatspeichers 27 und der
elektrischen Stromerzeugung bzw. des Leistungsbedarfs der
Brennstofzelle 23, für ein in sehr hohen Anteilen Wasserstoff
enthaltendes Permeat 35 bzw. für den durch die Membran
hindurchtretenden Wasserstoff geöffnet. Die Menge an Permeat
35 ist in dieser Betriebsphase häufig relativ gering. Bei
Verwendung eines Membranreaktors kann insbesondere das Ventil
GV11 entfallen.



Der Übergang zur Stromerzeugung in der Brennstoffzelle 23 aus dem Reformat 35 des Reformers 20 mit Gasreinigungsstufen 26 erfolgt vorzugsweise sobald die CO-Konzentration 36 vor allem durch Erhöhung des Wasseranteils unter den Grenzwert CO_{soll} sinkt, wobei das Gasventil GV4 geschlossen und Gasventil GV11 geöffnet wird. In Abhängigkeit des Füllstandes des Reformatspeichers 27 und dem elektrischen Leistungsbedarf der Brennstoffzelle 23 schaltet z.B. entweder das Ventil GV3 und/oder das Ventil GV8 auf Durchgang.



Die Anpassung der Pumpleistung der Pumpe P1 und der wechselseitigen Ventilstellung der Ventile GV6 und GV7 erfolgt im Warmbetrieb des Verbrennungsmotors 24 und des Reformers 20 vorteilhafterweise als Funktion des Wärmebedarfs im Reformer 20 und dem erforderlichen Zumischgrad des Verbrennungsmotors 24.

Ein Übergang zum Hochdruckbereich für Membrantrennverfahren erfolgt insbesondere dadurch, dass sobald über das Thermofluid 32 aus dem Abgaswärmetauscher WT1 und dem Brenner 22 genügend Wärme in den Reformer 20 eingekoppelt wird, wobei eine Regelung auf die Solltemperatur T_{ref.3} des Reformers 20 vorgesehen ist, kann die Luftmenge 30 in den Reformer 20 vor allem durch allmähliches Schließen des Gasventils GV1 unterbunden werden. Die Energie für die endotherme Dampfreformierung wird in diesem Fall weitestgehend allein durch das Thermofluid 32 bereitgestellt. Die Pumpen P3, P5 können in vorteilhafter Weise das Wasser 29 und Benzin 31 mit höheren Drücken beaufschlagen, z.B. zwischen 10 und 20bar. Hierbei fungiert das Ventil GV4 insbesondere als Druckhalteventil. Wasserstoff kann gemäß dieser vorteilhaften betriebsweise in gößeren Mengen durch die nicht näher dargestellte Membran permeieren und gelangt durch das geöffnete Ventil GV3 zur Brennstoffzelle 23.

Betriebszustand 2: Der Verbrennungsmotor 24 ist nicht gestartet und ein bordnetzunabhängiger Betrieb der Brennstoffzelle 23 ist vorgesehen.

Der Reformer 20 wird vorzugsweise zunächst mittels partieller Oxidation aufgewärmt, unterstützt von Wärme, die aus der Reaktion von CO-reichen Reformatgasen bzw. Retentatgasen 35 von der nicht näher dargestellten Metall- bzw. Kunstoff-Membran im katalytischen Brenner 22 entsteht, wobei die Ventile GV1, GV4, GV6 geöffnet sind und eine allmähliche Erhöhung des Dampfanteils im Reformer 20 durch Öffnen des Ventils WV1 realisiert wird, bis der Wärmebedarf für die Reformierung insbesondere über den Brenner 22 bereitgestellt werden kann. Weiterhin sind die Ventile GV6, GV2 geöffnet

Anschließend erfolgt ein allmähliches Abstellen bzw. Reduzieren der Luft bzw. deren Anteile, so dass eine nahezu reine Dampfreformierung (STR) bei relativ hohen Drücken stattfindet, wobei das Ventil GV4 als Druckregelventil verwendet wird.

Vorteilhafterweise bei vergleichsweise hohen Drücken fließen größere Mengen Wasserstoff-Permeat bzw. von CO gereinigtes Reformatgas 35 durch das offene Ventil GV3 in die Brennstoffzelle 23 und können in elektrischen Strom umgewandelt werden, wobei das Ventil GV11 bei Membranverfahren zur Reinigung des Reformats 35 entfallen kann.

Zur Überbrückung der Anlaufzeit des Reformers 20 kann gegebenenfalls die Brennstoffzelle 23 über den Reformatspeicher 27, insofern gefüllt, mit wasserstoffhaltigem Brennstoff 35 versorgt werden. Wie bereits erwähnt, wird das Anodenrestgas 33 gegebenenfalls zusammen mit dem wasserstoffhaltigen Retentat aus der Membraneinheit in den Brenner 22 geführt, wobei die Ventile GV6 offen und GV5, GV7 geschlossen sind.

Betriebszustand 3: Der Warmbetrieb des Verbrennungsmotors 24 und Abgas-Katalysators 21. Um den Abgaskatalysator 21 nicht zu schädigen dürfen die Abgastemperaturen des Verbrennungsmotors 24 am Katalysator 21 nicht zu hoch werden. In bestimmten Lastzuständen des Motors 24 können am Motorauslass Temperaturen bis 700°C auftreten. Zum Abfangen bzw. Reduzieren dieser vergleichsweise hohen Temperaturen ist ein Wärmetauscher WT1 im Abgasstrang 34 vorgesehen. Die Regelung des Kühlmittelstroms 32 durch den Wärmetauscher WT1 wird insbesondere als Funktion der Abgaskatalysatortemperatur mithilfe der Pumpe P1 realisiert. Die hohen Abgastemperaturen können für die Reformierungsreaktion über das Thermofluid 32 nutzbar gemacht werden. Zusätzliche Wärme kann vom Brenner 22 bereitgestellt werden. Die Reformerleistung wird in vorteilhafter Weise auch als Funktion der zur Verfügung stehenden Wärme im Thermokreislauf und dem Brenner 22 moduliert.

Bei ausreichender Temperatur des Thermofluids 32 am Ausgang des Reformers 20 und gegebenenfalls teilweise entladenem Wärmespeicher 25 kann Wärme vorteilhafterweise über das Ventil TV4 zur Beladung des Wärmespeichers 25 ausgekoppelt werden.

Bei zu wenig Wärme für die von der Brennstofzelle 23 angeforderte Stromleistung ist auch im Warmbetrieb des Reformers 20 ein relativ uneffektiver Übergang zur autothermen Reformierung durch eine Zufuhr von Luft 30 in den Reformer 20 insbesondere für Verfahren mit Gasreinigung 26 denkbar. Gegebenenfalls kurzfristig anfallende Leistungsspitzen werden in vorteilhafter Weise vom Bordnetz geglättet und/oder mit Hilfe des Reformatspeichers 27 aufgenommen.

Temperaturspitzen bzw. zu hohe Temperaturen des Thermofluids 32 am Eingang des Reformers 20 können vorzugsweise kurzfristig durch gegebenenfalls teilweises Öffnen eines Bypasses über das Ventil TV1 abgefangen werden.
Möglicherweise überschüssige Wärme am Reformerausgang kann dazu genutzt werden, den Wärmespeicher 25 durch Öffnen des Ventils TV4 aufzuladen.

Vor allem in dem Fall, dass Überschusswärme im Thermofluid 32 vorhanden ist bzw. vorhandene Wärme ansonsten im System nicht benötigt wird, kann vorteilhafterweise wenigstens ein Teil des nicht benötigten Anodenrestgases 33 z.B. statt in den Brenner 22 in den Verbrennungsmotor 24 geleitet und hierdurch ein besonders emissionsarmer Mischbetrieb realisiert werden. Generell ist mittels einem entsprechenden Mischbetrieb ein besonders emissionsarmer Betrieb des Verbrennungsmotors 24 bzw. des entsprechenden Fahrzeugs möglich.

Darüber hinaus ist eine vorteilhafte Katalysator-Regeneration mit dem Anodenrestgas 33 denkbar, z.B. für NO_x -Speicherkatalysatoren, Partikelfiltern bzw. deren Regeneration oder dergleichen.

Grundsätzlich kann gemäß der Erfindung eine vorteilhaft variable Umschaltung zwischen Versorgung des Abgaskatalysators 21 und des Reformers 20 mit Wärme realisiert werden. Hierbei ist wegen der zeitlichen Entkopplung von Wärmeanfall und Wärmebedarf der Wärmespeicher 25 ganz besonders von Vorteil.

Eine zweite Pumpe P2 kann optional vorgesehen werden.
Beispielsweise kann vor allem bei geschlossenen Ventilen TV1,
TV2 das Thermofluid 32 durch den Wärmespeicher 25 gepumpt
bzw. gefördert werden. Dies ist insbesondere in dem Fall
denkbar, dass der Reformer 20 nicht in Betrieb ist, z.B. in

einer Startphase, bei der lediglich der Abgaskatalysator 21 in vorteilhafter Weise aufgeheizt wird. Hierdurch werden mögliche Wärmeverluste des Systems weitgehend minimiert. Möglicherweise ist die Pumpe P2 im Vergleich zur Pumpe P1 kleiner zu dimensionieren.

Im Allgemeinen wird beim Anfahren des Reformers 20 die autotherme Reformierung bzw. zum Kaltstart auch partielle Oxidation bevorzugt. Die Dampfreformierung erbringt unter Einkopplung von externer Wärme eine höhere H₂-Ausbeute und somit einen größeren Strombereitstellungswirkungsgrad. Zudem ermöglicht letzteres Verfahren die vorteilhafte Verwirklichung des effektiven Membran-Trennverfahrens ohne die sonst einhergehenden großen Leistungseinbußen durch die Luftkompression.

Weiterhin bestehen verschiedene Konzepte der Gasreinigung 26 zur Minimierung der CO-Konzentration 36 im Reformatgas 35. Hierbei wird insbesondere die Separation des Wasserstoffs H₂ mit einer gegebenenfalls metallischen, semipermeablen Membran im Hinblick auf Bauvolumen und Gewicht den mehrstufigen Shift-Stufen 26 und selektiver Oxidation 26 in Zukunft wahrscheinlich vorgezogen. Bei der Brennstoffzelle 23 ist die Verwendung einer PEM-Brennstoffzelle 23 häufig gegenüber einer SOFC 23 vorteilhafter.

Grundsätzlich wird durch einen oder mehrerer Wärmetauscher WT1, WT2, WT3, WT4 gemäß der Erfindung der Gesamtwirkungsgrad durch die Nutzung der Abgasenergie deutlich verbessert. Durch die Nutzung der Abgasenergie kann die elektrische Aufheizung der katalytisch aktiven Komponenten 20, 21, 22, 26 mit den dafür ansonsten erforderlichen, separaten Heizvorrichtungen entfallen oder reduziert werden. Durch die verbesserten thermischen Betriebsbedingungen für den Abgaskatalysator 21 wird zudem dessen Lebensdauer deutlich erhöht.



Wie bereits bei der Beschreibung des Stands der Technik skizziert, kann bei zukünftigen Antriebskonzepten davon ausgegangen werden, dass den Brennstoffzellenantrieben entweder mit oder ohne vorgelagerter Reformierung eine große Bedeutung zukommen wird. Daneben werden Brennstoffzellen 23 für die Bordnetzversorgung eingesetzt. Bei der Verquickung von Verbrennungsmotoranforderungen und Anforderungen für die Reformierung und der optimalen Integration beider Systeme in Hinblick auf den Wirkungsgrad kommt es sehr stark auf die verwendete Regelstrategie an. Insbesondere mit Hilfe der dargestellten Steuer- bzw. Regelstrategie kann der Wirkungsgrad entsprechender Brennstoffzellensysteme gegenüber dem Stand der Technik wesentlich verbessert werden.



Ansprüche:

- 1. Brennstoffzellenanlage mit einer Verbrennungseinrichtung (1, 24), einer Brennstoffzelleneinheit (23) und einer Umformeinheit (20) zur Umformung von kohlenwasserstoffhaltigen Stoffgemischen (6, 31) zu einem wasserstoffangereicherten Fluid (35), wobei die Verbrennungseinrichtung (1, 24) wenigstens eine Abgasleitung (3) zum Ausströmen von Abgas (7, 34) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens an der Abgasleitung (3) eine Wärmetauschereinheit (2, WT1) zur Erwärmung eines Heizfluids (32) und/oder eines Betriebsstoffes (29, 30, 31) der Umformeinheit (20) durch die Abwärme des Abgasstromes (7, 34) angeordnet ist.
- 2. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmetauschereinheit (2, WT1) im Bereich einer Ausströmöffnung (4) der Verbrennungseinrichtung (1, 24) angeordnet ist.
- 3. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zu erwärmende Betriebsstoff (29, 30, 31) der Umformeinheit (20) wenigstens Friteilweise das kohlenwasserstoffhaltige Stoffgemisch (6, 31) umfasst.
 - 4. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zu erwärmende Betriebsstoff (29, 30, 31) der Umformeinheit (20) wenigstens teilweise Luft (30) umfasst.
 - 5. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zu erwärmende Betriebsstoff (29, 30, 31) der Umformeinheit (20) wenigstens teilweise Wasser (29) umfasst.

- 6. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Dosierelement (BV, TV, WV) zum Dosieren des Betriebsstoffes (29, 30, 31) und/oder des Heizfluids (32) vorgesehen ist.
- 7. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine katalytisch aktive Abgasreinigungsvorrichtung (21) vorgesehen ist.



- 8. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgasreinigungsvorrichtung (21) in Strömungsrichtung des Abgasstromes (7, 34) hinter der Wärmetauschereinheit (2, WT1) angeordnet ist.
- 9. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Speichervorrichtung (27) zum Speichern des wasserstoffangereicherten Fluids (35) vorgesehen ist.
- 10. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Wärmespeicher (25) zum Speichern von Wärme vorgesehen ist.
 - 11. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Speichermaterial des Wärmespeichers (25) in einer Betriebsphase einen Phasenwechsel aufweist.
 - 12. Fahrzeug, insbesondere Kraftwagen, mit einer Brennstoffzellenanlage, die eine Verbrennungseinrichtung (1, 24), eine Brennstoffzelleneinheit (23) und eine Umformeinheit (20) zur Umformung von kohlenwasserstoffhaltigen Stoffgemischen (6, 31) zu einem wasserstoffangereicherten Fluid (35) umfasst, wobei die Verbrennungseinrichtung (1, 24)

R. 42081/R. 303466

wenigstens eine Abgasleitung (3) zum Ausströmen von Abgas (7, 34) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche ausgebildet ist.



Zusammenfassung

Es wird eine Brennstoffzellenanlage mit einer
Verbrennungseinrichtung (1), einer Brennstoffzelleneinheit
und einem Reformer zur Umformung von Kraftstoff (6) zu einem
Reformatgas (10), wobei die Verbrennungseinrichtung (1)
wenigstens eine Abgasleitung (3) zum Ausströmen von Abgas (7)
aufweist, vorgeschlagen, mit der eine deutliche Reduktion der
gegebenenfalls zusätzlich aufzubringenden Energie zur
Erwärmung der Umformeinheit erreicht wird. Dies wird
erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass wenigstens an der
Abgasleitung (3) eine Wärmetauschereinheit (2) zur Erwärmung
eines Heizfluids und/oder eines Betriebsstoffes des Reformers
durch die Abwärme des Abgasstromes (7) angeordnet ist.



Bezugszeichenliste:

- 1 Verbrennungsmotor
- 2 Wärmetauscher
- 3 Auspuffkrümmer
- 4 Ausströmöffnung
- 5 Verbrennungsraum
- 6 Kraftstoff
- 7 Abgas
- 8 Einströmleitung
- 9 Ausströmleitung
- 10 Reformer
- 11 katalytischer Brenner
- 12 Abgaskatalysator
- 20 Reformer
- 21 Katalysator
- 22 Brenner
- 23 Brennstoffzellenstack
- 24 Verbrennungsmotor
- 25 Wärmespeicher
- 26 Gasreinigung
- 27 Reformatspeicher
- 28 Common-Gasrail
- 29 Wasser
- 30 Luft
- 31 Kraftstoff
- 32 Thermofluid
- 33 Anodenrestgas
- 34 Abgas
- 35 Reformat
- 36 Kohlenmonoxid
- P Pumpe
- BV Benzinventil
- GV Gasventil
- TV Thermoventil
- WV Wasserventil
- WT Wärmetauscher





